

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-063119

(43)Date of publication of application : 28.02.1992

(51)Int.Cl.

B01D 71/02

(21)Application number : 02-172639

(71)Applicant : ASAE MASAJI  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 02.07.1990

(72)Inventor : ASAE MASAJI  
TAKEUCHI YOSHIYUKI

## (54) MANUFACTURE OF ACID-RESISTANT COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture an acid-resistant composite separation membrane by furthermore depositing silica sol liquids on the surface of a porous base material deposited with specified silica sol liquids and thereafter repeating a specified sintering operation for two or three times.

CONSTITUTION: The surface of a porous base material deposited with silica sol 1-A, 1-B and 1-C liquids is deposited with two of the above silica sol liquids, and the porous body is baked in an electric furnace set to about 200° C for 5 to 15min, is then baked in an electric furnace set to about 300° C for 5 to 15min, is next baked in an electric furnace set to about 400° C for 5 to 15min, and is moreover baked in an electric furnace set to about 500° C for 5 to 15min. Furthermore, its surface is again deposited with two of the silica sol liquids, and after that, the above operation is repeated for two or three times to manufacture an acid-resistant composite separation membrane.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-63119

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月28日

B 01 D 71/02

8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全11頁)

⑭ 発明の名称 耐酸性複合分離膜の製造方法

⑯ 特 願 平2-172639

⑰ 出 願 平2(1990)7月2日

⑱ 発 明 者 浅 枝 正 司 広島県東広島市西条町大字下見(無番地) 広島大学工学部内

⑲ 発 明 者 竹 内 善 幸 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑳ 出 願 人 浅 枝 正 司 広島県東広島市西条町大字下見(無番地) 広島大学工学部内

㉑ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐酸性複合分離膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

無機多孔体の細孔内に、エトキシ基またはメトキシ基を含むアルコキシシランの加水分解を経て得られたシリカゲルを担持してなる耐酸性複合分離膜の製造方法において、

(1) シリカゾルの原料であるアルコキシシランと水と酸触媒の混合割合を変化させて製造する複数の種類のシリカゾルの調製条件において、担持するシリカゾルの原料調合割合をシリカゾル1用とシリカゾル2用の2種類に区別し、

(2) シリカゾル1用原料のアルコキシシランに対する水の重量比を0.5～2.0とし、かつ、反応触媒として、アルコキシシランに対する酸触媒の重量比を0.01～0.1とし、

(3) シリカゾル2用原料のアルコキシシランに対する水の重量比を2.0～5.0とし、かつ、

反応触媒として、アルコキシシランに対する酸触媒の重量比を0.01～0.5とし、

(4) 前記シリカゾル1用原料を沸騰状態に保持し、沸騰開始後約25分、約20分及び約15分の液をそれぞれ、1-A、1-B及び1-C液とし、

(5) 前記シリカゾル2用原料を常温で30分～90分間攪拌・混合してシリカゾル2を製造し、

(6) 多孔質基材の表面上に前記シリカゾル1-A液を担持した後、該多孔質基材を約200℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔体を約300℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔質基材を約400℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔質基材を約500℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、

(7) 該シリカゾル1-A液を担持した多孔質基材の表面に更にシリカゾル1-A液を担持した後、前記(6)の操作を2～3回繰り返す、

- (8) 次に該シリカゾル 1-A 液を担持した多孔質基材の表面上に更にシリカゾル 1-B 液を使用して上記(6)~(7)と同様の処理を行い、
- (9) 次に該シリカゾル 1-B 液を担持した多孔質基材の表面上にシリカゾル 1-C 液を使用して上記(6)~(7)と同様の処理を行い、
- (10) 次に前記シリカゾル 1-A、1-B 及び 1-C 液を担持してなる多孔質基材の表面上に前記シリカゾル 2 液を担持し、該多孔体を約 200℃に設定した電気炉内で 5~15 分間焼成し、次に該多孔質基材を約 300℃に設定した電気炉内で 5~15 分間焼成し、次に該多孔質基材を約 400℃に設定した電気炉内で 5~15 分間焼成し、次に該多孔質基材を約 500℃に設定した電気炉内で 5~15 分間焼成し、
- (11) 該シリカゾル 2 液を担持した多孔質基材の表面に更にシリカゾル 2 液を担持した後、前記(10)の操作を 2~3 回繰り返す
- ことを特徴とする耐酸性複合分離膜の製造方法。

の製造方法は次のとおりである。

無機多孔体としては第 1 図に示すように種々のものがある。しかしながら、無機多孔体の細孔径が大きくあるとシリカゲルの前駆体であるシリカゾルの必要担持量が多く、かつクラックが発生しやすくなり、また細孔径が小さすぎると透過性能を低下させるので細孔径が 100~10,000 Å 程度の無機多孔体を使用することが好ましい。特に、細孔径 1,000 Å 以上の発泡シリカ、焼結アルミナ及びムライト等が好ましく使用される。

一般に、シリカゲルの製法としては、次の方法がある。

- (1) 水ガラス溶液に大量の  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等の塩を添加し、更に酸で中和して白色粉末状のシリカゲルを得る水ガラス溶液からの沈澱法
- (2)  $\text{SiCl}_4$  を水蒸気流中で燃焼させて  $\text{SiO}_2$  ガスを生成させ、これを捕集する  $\text{SiCl}_4$  燃焼法
- (3)  $\text{SiO}_2$  を 1,700℃付近で蒸発させ、これを凝縮させる  $\text{SiO}_2$  蒸気凝集法

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は耐酸性複合分離膜の製造方法に関し、特に有機酸を含む水溶液から水を選択的に分離することができる耐酸性複合分離膜の製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

有機酸を含む水溶液から水を選択的に分離することができる耐酸性の分離膜としては有機高分子膜（ポリイミド系、テフロン系）、無機多孔質膜がある。前者は分離係数は大きいが透過速度が小さく、かつ耐熱性が悪いので比較的低温でしか使用できないという不具合があり、後者は透過速度が大きく耐熱性はあるが分離係数が小さいという不具合があった。

無機多孔質膜としては無機多孔体を基材とし、その表面に分離機能を有する無機膜を担持した膜がある。その例としては、化学工学協会第 54 年会において広島大学工学部教授浅枝正司らが発表した方法により製造した無機膜がある。こ

しかしながら、これらの方法によって得られた  $\text{SiO}_2$  粒子を数十  $\mu\text{m}$  程度の薄膜にコーティングし、更に 10~30 Å 程度の多孔質のものとすることは極めて困難である。

浅枝らの提案した方法はシリカゾルを加水分解してシリカゲルを製造する方法である。これはシリカゲルの前駆体となるシリカゾルとして、例えばエトキシシラン基、メトキシ基等を含むアルコキシシランを加水分解して得られるものを使用する。

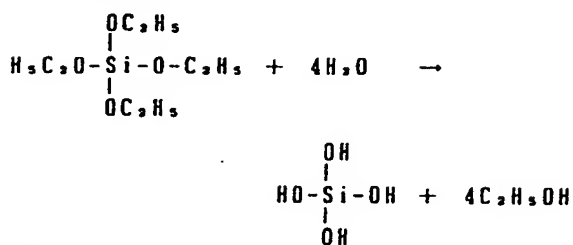
これらのアルコキシシランの例としては、テトラエトキシシラン（ケイ酸エチル、 $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ）、テトラメトキシシラン（ケイ酸メチル、 $\text{SiO}(\text{OCH}_3)_4$ ）等があり、これらはいずれも分離対象となる有機酸混合物により分離性能が相違するため使い分けられている。

分離膜として使用するシリカゲル膜は原料のテトラエトキシシラン等を水で加水分解し、重合反応を未完成のまま途中で停止して活性基として  $-\text{OH}$  を残存する状態でゲル化することに

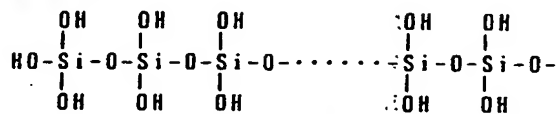
より分離膜として使用することの特徴がある。

テトラエトキシシランの反応の例を以下に示す。

(加水分解)



(重縮合)



テトラエトキシシラン等を加水分解した後、800℃以上に加熱すると-OH基が完全になくなり-Si-O-の結晶構造を有するガラスとなるが、この製法は既に知られている。

この重縮合反応の進行度合は見かけ上はゾルの粘度で判断できる。例えば、後記の第4図の

中に加えてシリカゾルを調製する。その組成を第1表に示す。

第1表 シリカゾル調製の組成

物質名	シリカゾル1	シリカゾル2
(7) テトラエトキシシラン	50.0g	50.0g
(4) 水	43.2g	216.0g
(9) 酸触媒：硝酸	10 g	1 g
重量比 (4)/(7)	0.864	4.32
(9)/(7)	0.2	0.005

② 無機多孔体よりなる管を前記シリカゾル中に浸漬し、該多孔体の細孔内及びその管外壁に重縮合反応によりゲルを形成させる。

③ 重合が終了した後、シリカゾル溶液から該多孔体を取り出し室温で放置して表面を乾燥させる。

④ 200℃の乾燥器内で該多孔体を乾燥する。

⑤ 上記操作をシリカゾル1及び2についてそれぞれ2～3回繰り返す。

[発明が解決しようとする課題]

ゾル(1-A)、(1-B)、(1-C)を選択して適正に担持することによりゲルの細孔径を制御することが可能である。

一般に、加水分解状態のゾルを室温で放置すると約170時間で完全にゲル化し、80℃では約40～120分程度でゲル化する。従って、安定した膜を製造するためには、このゲル化反応(重縮合反応)を凍結する必要がある。そこで、ゾルを担持した後の無機多孔体を200℃以上で焼成する。この焼成が不十分な場合、製造したゲル中に-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基が残存し耐酸性が不安定な膜となる。

無機多孔体の細孔内にシリカゾルを担持させる方法は任意の方法が採用できるが、そのシリカゾルを安定したシリカゲル膜とするには適正な操作条件がある。その一例として、化学工学協会第54年会において発表された「無機多孔質薄膜による有機酸/水系混合物の分離」がある。その方法は以下の通りである。

① テトラエトキシシランと酸触媒を常温の水

前記、化学工学協会第54年会において発表された「無機多孔質薄膜による有機酸/水系混合物の分離」において提案された方法により製造した分離膜を使用して、アクリル酸水溶液の分離実験を行った。その結果を第14図に示す。経過時間の増加により分離性能が低下している。

本発明は上記技術水準に鑑み、従来の分離膜におけるような不具合がなく、耐酸性、耐熱性耐圧性があり、かつ透過速度及び分離係数ともに実用上満足できる性質を有する分離膜を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明は無機多孔体の細孔内に、エトキシ基またはメトキシ基を含むアルコキシシランの加水分解を経て得られたシリカゲルを担持してなる耐酸性複合分離膜の製造方法において、

(1) シリカゾルの原料であるアルコキシシランと水と酸触媒の混合割合を変化させて製造する複数の種類のシリカゾルの調製条件におい

て、担持するシリカゾルの原料調合割合をシリカゾル1用とシリカゾル2用の2種類に区別し、

- (2) シリカゾル1用原料のアルコキシシランに対する水の重量比を0.5～2.0とし、かつ、反応触媒として、アルコキシシランに対する酸触媒の重量比を0.01～0.1とし、
- (3) シリカゾル2用原料のアルコキシシランに対する水の重量比を2.0～5.0とし、かつ、反応触媒として、アルコキシシランに対する酸触媒の重量比を0.01～0.5とし、
- (4) 前記シリカゾル1用原料を沸騰状態に保持し、沸騰開始後約25分、約20分及び約15分の液をそれぞれ、1-A、1-B及び1-C液とし、
- (5) 前記シリカゾル2用原料を常温で30分～90分間攪拌・混合してシリカゾル2を製造し、
- (6) 多孔質基材の表面上に前記シリカゾル1-A液を担持した後、該多孔質基材を約200

- ℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔体を約300℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔質基材を約400℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔質基材を約500℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、
- (7) 該シリカゾル1-A液を担持した多孔質基材の表面に更にシリカゾル1-A液を担持した後、前記(6)の操作を2～3回繰り返し、
- (8) 次に該シリカゾル1-A液を担持した多孔質基材の表面上に更にシリカゾル1-B液を使用して上記(6)～(7)と同様の処理を行い、
- (9) 次に該シリカゾル1-B液を担持した多孔質基材の表面上にシリカゾル1-C液を使用して上記(6)～(7)と同様の処理を行い、
- (10) 次に前記シリカゾル1-A、1-B及び1-C液を担持してなる多孔質基材の表面上に前記シリカゾル2液を担持し、該多孔体を約200℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔質基材を約300℃に設

定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔質基材を約400℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、次に該多孔質基材を約500℃に設定した電気炉内で5～15分間焼成し、

- (10) 該シリカゾル2液を担持した多孔質基材の表面に更にシリカゾル2液を担持した後、前記(10)の操作を2～3回繰り返す
- ことを特徴とする耐酸性複合分離膜の製造方法である。

第2表にシリカゾル調製の薬剤の組成を示す。

第2表 シリカゾル調製の組成

物質名	シリカゾル1	シリカゾル2
(7) テトラエトキシラン	50.0～100.0g	10～50g
(4) 水	50.0～100.0g	100～500g
(9) 酸触媒：硝酸	1～5g	0.5～5g
重量比 (4)/(7)	0.5～2.0	2.0～50
(9)/(7)	0.01～0.1	0.01～0.5

シリカゾル1は沸騰後の保持時間により第4図の性状を示す。時間経過に伴ってゾルの重縮合が進み、そのゾルを基材に担持して加熱した後形成されるシリカゲルの細孔径が小さくなる。従って重縮合の度合を選択することにより分離膜の特性を変化できる。

シリカゾル2は第5図に示すように粘度変化が小さい(25℃において)が、数千時間後に急激に重縮合が進んで高粘度の液になる。

本発明は複数のシリカゾル1を製造(第4図に示す実施例では(1-A)、(1-B)及び(1-C)液の3種類)し、該シリカゾル1を多孔質基材表面に順次担持することにより細孔径を調整し、さらに選択分離機能を有するシリカゾル2をその表面に担持することにより、安定した耐酸性複合分離膜を製造する方法を提案するものである。

すなわち、本発明は以下の方法で製膜を行う。

- ① 第2表のシリカゾル1の組成の薬剤を使用して第4図に示す数種類の粘度(細孔径)の

ゾルを調製する。一例としては、シリカゾル 1 用原料を沸騰状態に保持し、沸騰開始後約 25 分、約 20 分及び約 15 分の液をそれぞれ、1-A、1-B 及び 1-C 液とする。

② 次に、第 2 表のシリカゾル 2 の組成の薬剤を使用して常温で約 30 分～90 分間攪拌・混合してシリカゾル 2 を製造する。

③ 多孔質基材（第 1 図参照）の表面上に前記シリカゾル 1-A 液を担持した後、該多孔質基材を約 200℃に設定した電気炉内で約 5～15 分間焼成し、次に該多孔体を約 300℃に設定した電気炉内で約 5～15 分間焼成し、次に該多孔体を約 400℃に設定した電気炉内で約 5～15 分間焼成し、次に該多孔質基材を約 500℃に設定した電気炉内で約 5～15 分間焼成する。

④ 該シリカゾル 1-A 液を担持した多孔質基材の表面に更にシリカゾル 1-A 液を担持した後、前記③の操作を 2～3 回繰り返す。

⑤ 次に該シリカゾル 1-A 液を担持した多孔

質基材の表面上に更にシリカゾル 1-B 液を使用して上記③～④と同様の処理を行う。

⑥ 次に該シリカゾル 1-B 液を担持した多孔質基材の表面上にシリカゾル 1-C 液を使用して上記③～④と同様の処理を行う。

⑦ 次に前記シリカゾル 1-A、1-B 及び 1-C 液を担持してなる多孔質基材の表面上に前記シリカゾル 2 液を担持し、該多孔体を約 200℃に設定した電気炉内で約 5～15 分間焼成し、次に該多孔質基材を約 300℃に設定した電気炉内で約 5～15 分間焼成し、次に該多孔質基材を約 400℃に設定した電気炉内で約 5～15 分間焼成し、次に該多孔質基材を約 500℃に設定した電気炉内で 5～15 分間焼成する。

⑧ 該シリカゾル 2 液を担持した多孔質基材の表面に更にシリカゾル 2 液を担持した後、前記⑦の操作を 2～3 回繰り返す。

上記の処理温度、時間、回数等の最適条件は、シリカゾルの状態により相違する。例えば、加

水分解の速度は、テトラエトキシシランに対する水の割合 ( $H_2O/Si(OC_2H_5)_4 = r$ ) に大きく影響する。例えば、80℃におけるシリカゾル 1 の粘度に及ぼす  $r$  の影響を第 6 図に示す。シリカゾル 1 に対しては  $r = 0.5 \sim 2.0$  が工業的に適用できる条件であり、好ましくは 1.0～2.0 である。

また、第 7 図にゲルの粒径に及ぼす酸の量を示す。多孔質基材の孔径は 0.01～1.0  $\mu m$  程度のものが使用される。従って、シリカゾル 1 を焼成して生成するシリカゲル 1 の粒径が基材の細孔径より小さい場合には、多孔質基材の細孔内にゲルが充填されて細孔容積を減少させ、その結果、分離膜としての透過量が減少し性能低下となる。そのため、エトキシシランに対する酸触媒の重量比は 0.01～0.1 にすべきである。一方、シリカゾル 2 は、多孔質基材の最上表面に担持され、焼成してゲル化した後、微細な細孔が分離性能に關与するものであり、約 0.001～0.01  $\mu m$  の細孔径に設定する必要

がある。そのため、シリカゲルの粒径を制御するためにはエトキシシランに対する酸触媒の重量比は 0.01～0.5 にすべきであり、特に 0.2 以下にすることが好ましい。

なお、本実施例では酸として硝酸  $HNO_3$  を使用したが、塩酸等の酸を使用しても同様な効果が得られる。

前述のように、組成により加水分解速度および重縮合速度が変化する。従って、第 2 表以外の組成でもシリカゲルの製造は可能であるが、工業的規模による製膜時間、シリカゲル膜としての分離性能に必要な細孔径等から、本発明による条件が適正であると考えられる。

また、焼成温度変化についても、約 100℃から約 500℃に昇温する過程を段階的でなく保持時間を持ちながら連続的に昇温しても問題はない。

更にまた、本発明で使用する無機多孔体としては第 1 図に示した何れのものも使用できるが、特に、細孔径 1.000  $\mu m$  以上の発泡シリカ、焼

結アルミナ及びムライト等が好ましく使用できる。

以上、本発明と従来の技術の相違をとりまとめると以下の通りである。

1) 重縮合反応速度の緩和

シリカゾル1の調整において、酸触媒、例えば硝酸の割合を減少させて重縮合反応を穏やかに進め製膜条件を安定化させる。

2) 加水分解速度の加速

シリカゾル2の調整において、酸触媒、例えば硝酸の割合を増加した製膜時間を短縮する。

3) シリカゾルの焼成温度を高温化

シリカゾルを100℃から徐々に昇温し、最終的に500℃で焼成することにより $-C_2H_5$ 基の残存をなくすることにより耐酸性を向上する。

以上のようにして、シリカゲル膜の $-OH$ 基により、有機酸中の $H_2O$ が選択的に分離・除去される。この状態の模式図を第2図に示す。

以下、本発明の一実施例を示す。

〔実施例〕

基材の無機多孔体として、日本ガイシ特製セラミック管（平均細孔径 $0.5\mu m$ 、外径 $10.0mm$ 、長さ $500mm$ ）を使用し、以下の処理を行った。

(1) シリカゾル1の調製

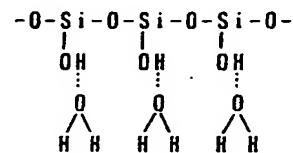
ビーカー内に第4表に示す組成の薬剤をいれ、常温でスターラで急速攪拌・混合した。攪拌を継続したまま、80℃（沸騰状態）に予熱すると発熱反応を開始し、約20～25分で粘度が急速に高くなる。沸騰開始後25分、20分、15分の液をそれぞれ冷却し、1-A、1-B、1-C液とする。1-C液はやや粘度が高い液であり、1-B液はさらに粘度が高く、常温に冷却するとゼリー状の液である。1-A液は常温冷却により固化する状態にある。

第3表 課題の解決手段

項 目	化学工学 発表方法		本発明方法	
	ゾル-1	ゾル-2	ゾル-1	ゾル-2
硝酸/ テトラエトキシラン	0.2	0.005	0.01～ 0.1	0.01～ 0.5
水/ テトラエトキシラン	0.86	4.32	0.5～ 2.0	2.0～ 50
焼成温度	200℃	200℃	100～ 500℃	100～ 500℃

〔作用〕

シリカゲル膜の構造は下記のようになっている。



ここで、 $-OH$ 基に $H_2O$ が選択的に吸着され、他成分はシリカゲル膜の細孔内に侵入することを妨害される。一方、 $-OH$ 基に吸着された $H_2O$ は細孔内を移動し減圧された側で真空蒸発する。

第4表 シリカゾル調製の組成

物 質 名	シリカゾル1	シリカゾル2
テトラエトキシラン	100.0g	10g
水	100.0g	100g
酸触媒：硝酸	2g	0.5g

(2) シリカゾル2の調製

ビーカー内に第4表に示す組成の薬剤を入れ、常温でスターラにより60分間攪拌・混合し、シリカゾル2とした。

(3) シリカゾルの担持方法

1) シリカゾル1液の担持

① 無機多孔体よりなる管を前記シリカゾル(1-A)液中に浸漬して該多孔体表面にシリカゾルを担持した。

② 該多孔体を200℃に設定した電気炉内で10分間焼成した。

③ 次に該多孔体を300℃に設定した電気炉内で10分間焼成した。

- ④ 次に該多孔体を400℃に設定した電気炉内で10分間焼成した。
- ⑤ 次に該多孔体を500℃に設定した電気炉内で10分間焼成した。
- ⑥ 上記①～④の操作を2回繰り返した。
- ⑦ 次に1-B液を使用して上記①～⑤の処理を行った。
- ⑧ 次に1-C液を使用して上記①～⑤の処理を行った。

## 2) シリカゾル2液の担持

次にシリカゾル2液を使用して上記①～⑧の処理を行った。

上記の方法によって製作したシリカゲルを担持したセラミック管を使用し、第3図に示す装置を使用して有機酸/水の分離実験を行った。

内径30mmの循環式ガラス容器1内に有機酸水溶液350ccを入れ、モータ2の回転により液を循環させながらヒータ3により昇温し、熱電対により測温しながら温度調節器5により液温を一定に制御した。

表である。

### (実験例2) アクリル酸/水の分離実験

第10図はアクリル酸/水系における上流側のアクリル酸濃度と水・アクリル酸の透過量及び透過ガス中のアクリル酸濃度の相関を示す図表、第11図はアクリル酸/水系における上流側アクリル酸濃度と分離係数の相関を示す図表である。

### (実験例3) プロピオン酸/水の分離実験

第12図はプロピオン酸/水系における上流側のプロピオン酸濃度と水・プロピオン酸の透過量及び透過ガス中のプロピオン酸濃度の相関を示す図表、第13図はプロピオン酸/水系における上流側プロピオン酸濃度と分離係数の相関を示す図表である。

### (実験例4)

第14図はアクリル酸/水系の長時間(110時間)連続分離実験の結果を示す図表である。図中○印は、化学工学協会第54年会で発表した方法で製造した分離膜を使用して行った実験

所定温度に達した後、真空ポンプ(図示省略)を作動させて、ゲルを担持したセラミック管6の内部を1Torrに吸引した。セラミック管6を透過したガスは、液体窒素で冷却されたガラス容器7内に凝縮させ、その重量を計測することにより分離性能を測定した。なお、第3図中、8はコンデンサである。

その結果を第8～13図に示す。

ここで、分離係数  $\alpha = \{(1-y)/y\} /$

$\{(1-x)/x\}$

$x$  : 原料中の溶剤の組成(モル%)

$y$  : 透過ガス中の溶剤の組成

(モル%)

無機多孔体のみの膜の場合には、分離性能が全然なかった。

### (実験例1) 酢酸/水の分離実験

第8図は酢酸/水系における上流側の酢酸濃度と水・酢酸の透過量及び透過ガス中の酢酸濃度の相関を示す図表、第9図は酢酸/水系における上流側酢酸濃度と分離係数の相関を示す図

結果を示し、□印は本発明の実施例で示す方法で製造した分離膜を使用し、第3図の実験装置で行った分離実験結果を示す。

この結果、本発明の実施例で示す方法で製造した分離膜は膜性能の変化は全く認められないことが明である。

### [発明の効果]

本発明方法で製造された耐酸性複合分離膜は有機酸/水混合物から水を高分離性能で、しかも高透過流束で分離することが可能であり、さらに本発明分離膜の製造方法も容易であることから、本発明は工業上極めて有益である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明において使用しうる無機多孔体の種類とその細孔径の相関を示す図表、第2図は本発明で製造した耐酸性複合分離膜の水の選択分離の原理を説明する模式図、第3図は本発明で製造した耐酸性複合分離膜による有機酸を含む水溶液から水を選択的に分離するのに使用した実験装置の概略図、第8～第13図は本



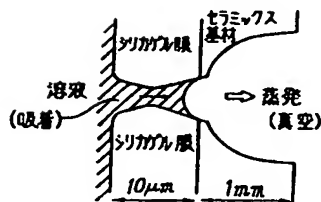
発明の実施例で製造した耐酸性複合分離膜を使用して酢酸／水、アクリル酸／水、プロピオン酸／水系における分離特性を示す図表、第14図はアクリル酸／水系の長時間連続実験の結果を本発明の実施例で製造した耐酸性分離膜及び化学工学協会54年会で発表した方法で製造した耐酸性分離膜を使用して比較した図表である。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一  
代理人 安 西 篤 夫

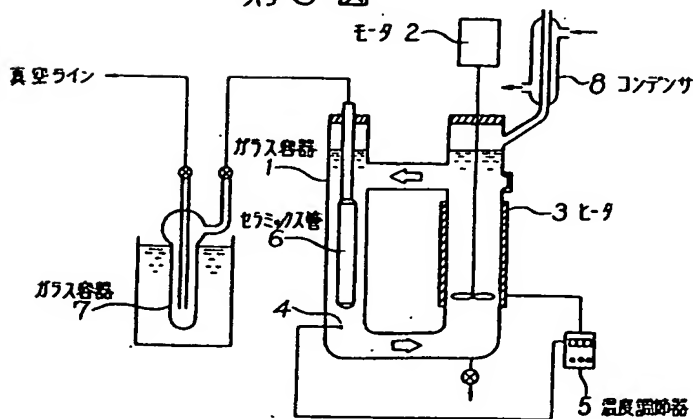
第 1 図

		細 孔 直 径							
		10A	100A	1000A	1μm	10μm	100μm	1mm	10mm
膜	ゼオライト					多孔質セラミック膜			
	多孔質ガラス膜					アルミナ質多孔質膜	アランダム		
	(シリカゲル)					活性炭質多孔質膜	シリカ質	シリカ質	
	シリカ系吸着剤					アルミナ質膜	ポセリン多孔質膜		
	アルミナ系吸着剤					ガラス繊維			
	各種活性炭					ガラス繊維スルナ			
	シリカ多孔質膜						金属多孔質濾過体		
	活性炭白土						ガラス繊維と紙		
	シリカ多孔質膜						各種珪藻土		
	シリカ多孔質膜						金属メッシュ		
材	活性炭								
	各種珪藻土								

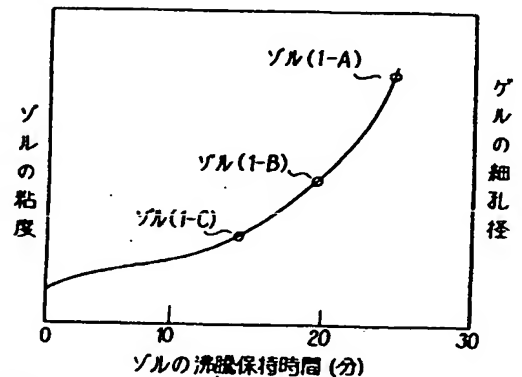
第 2 図



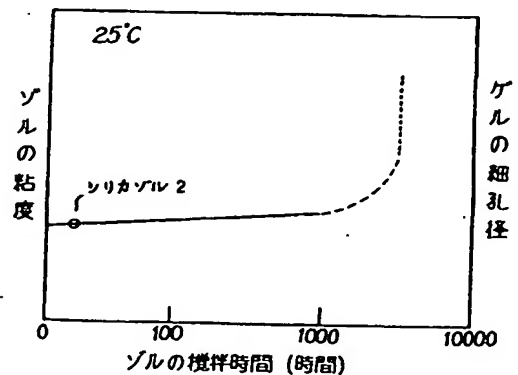
第 3 図



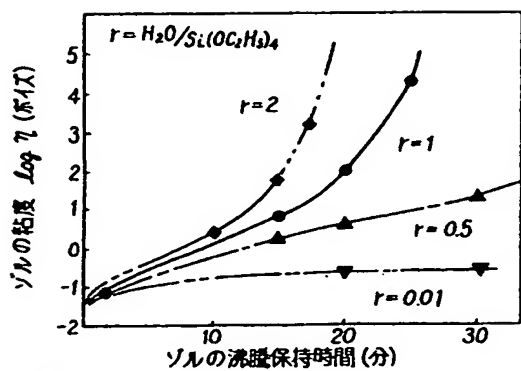
第 4 図



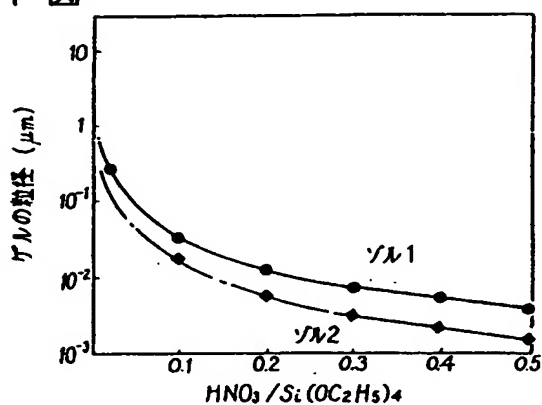
第 5 図



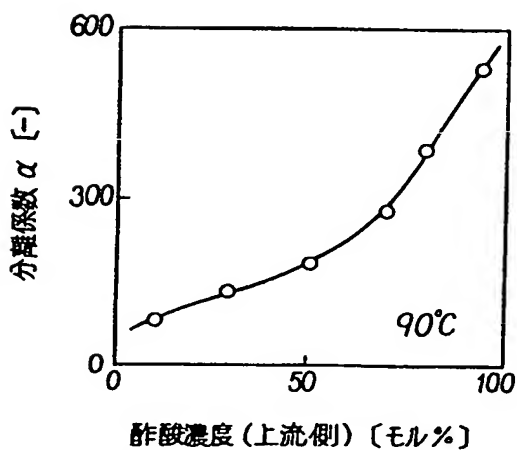
第6図



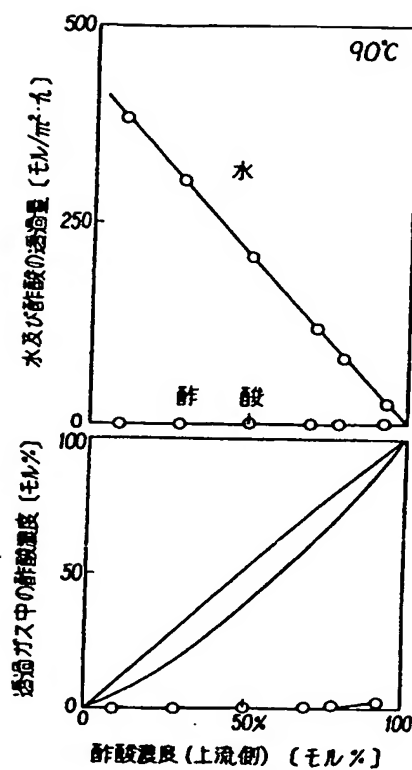
第7図



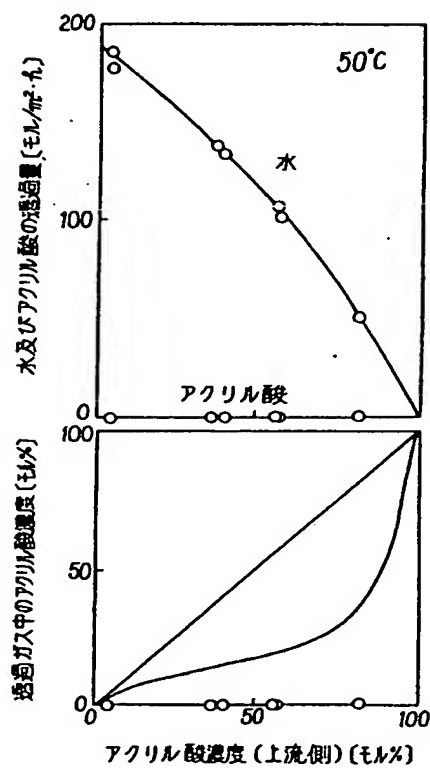
第9図



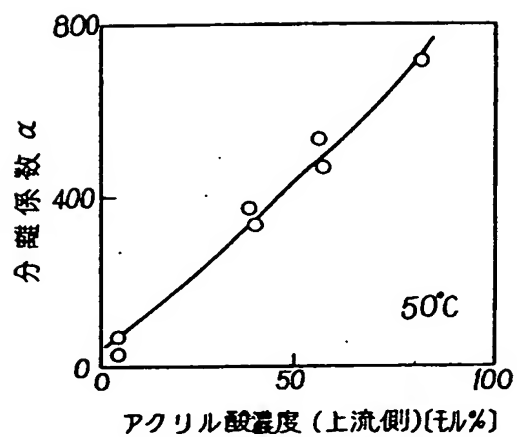
第8図



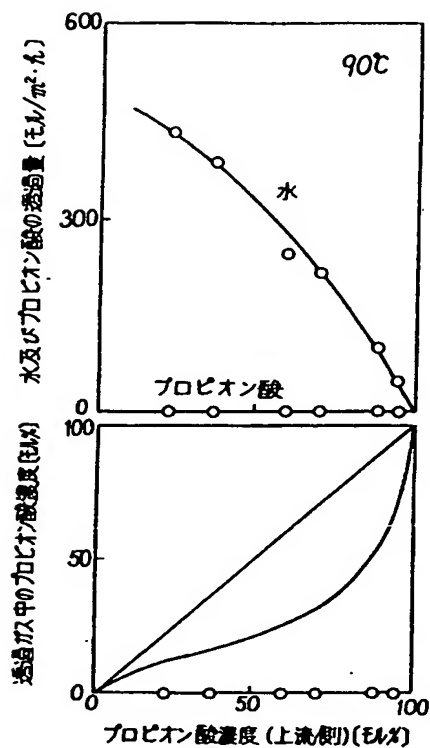
第10図



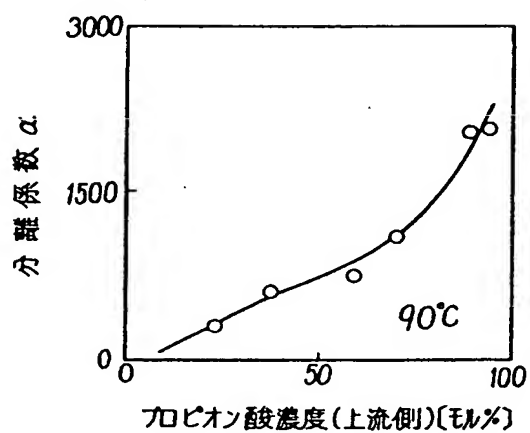
第 11 図

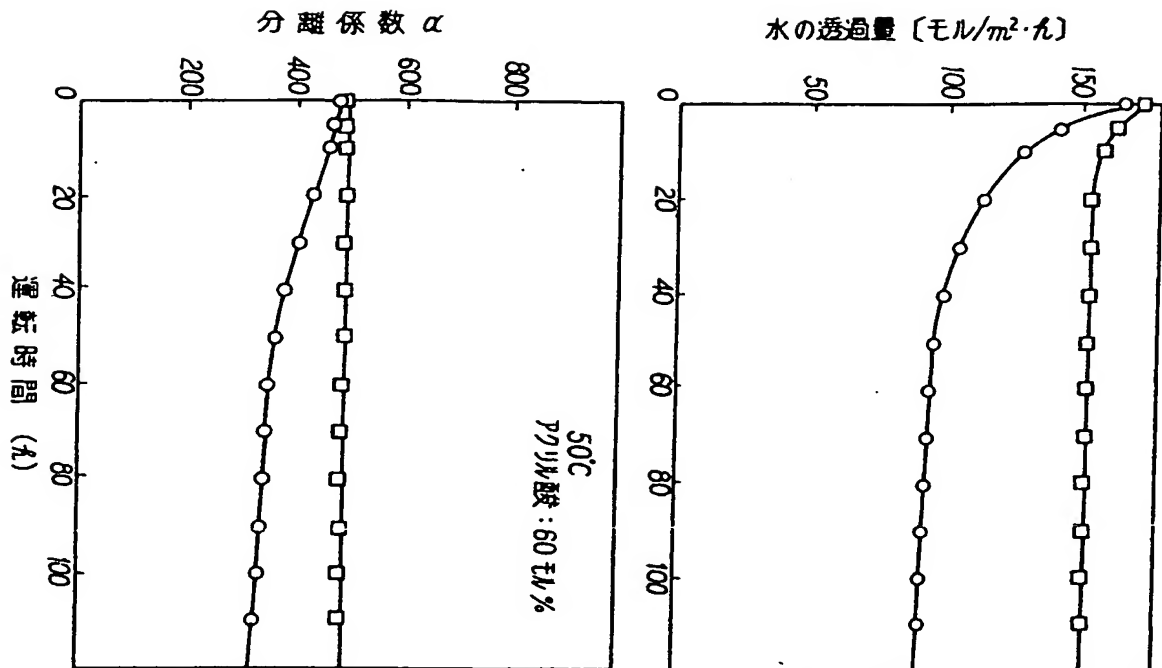


第 12 図



第 13 図





第14図

手 続 補 正 書

平成2年11月 1日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示 平成2年特許願第172639号
2. 発明の名称 耐酸性複合分離膜の製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 広島県東広島市西条町大字下見(無番地)  
広島大学工学部内

氏 名 浅 枝 正 司

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号  
虎ノ門千代田ビル 電話(504)1894番

氏 名 弁理士(7179) 内 田 明  
(ほか2名)

5. 補正命令の日付

平成2年9月10日  
(発送日: 平成2年9月25日)

6. 補正の対象

- (1) 願 書
- (2) 明細書の図面の簡単な説明の欄
- (3) 委任状

7. 補正の内容

- (1) 願書を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書、第26頁下から第1行目の  
「第8～第13図は」を  
「第4～第13図は」と補正する。
- (3) 委任状を別紙の通り補正する。

